ZUR KENNTNISS

DES

DICHINOLIN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

ADOLF DU MESNIL

AUS OSNABRÜCK.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0130

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die primären aromatischen Amine beim Erhitzen mit ihren salzsauren Salzen Ammoniak abspalten und so secundäre Amine entstehen lassen, die zweimal den aromatischen Rest enthalten.

Erhitzt man z. B. salzsaures Anilin mit Anilin längere Zeit auf 180° C., so entsteht unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak salzsaures Diphenylamin.

Durch die Arbeiten von Claus & Baetcke (Berl. Ber. 13, 2194) und von Claus & Bottler (Berl. Ber. 14, 80) wurde nachgewiesen, dass man durch eine ähnliche Reaktion in die China-Alkaloïde auch mit Leichtigkeit aromatische Reste einzuführen im Stande ist; durch ein längeres Erhitzen nämlich der salzsauren Salze der letzteren mit Anilin oder Toluidin.

So stellten Claus & Baetcke durch Einwirkung von Anilin auf die salzsauren Salze von Cinchonidin, Chinin und Cinchonin die betreffenden phenylirten Basen dar.

Claus & Bottler brachten Para- und Ortho-Toluidin auf salzsaures Chinin zur Einwirkung und erhielten auf diese Weise Ortho- und Para-Toluylchinine (resp. Toluylchinicine).

Die nahen Beziehungen, in welchen das Chinolin zu den China-Alkaloïden steht, sowie die neuerdings constatirte Thatsache, dass das Chinolin in mancher Hinsicht wesentliche Abweichungen von den Eigenschaften einer tertiären Base zeigt, liessen es interessant erscheinen, zu

untersuchen, ob sich das erstere den letzteren darin ähnlich zeigt, dass sich auch auf dieselbe Weise ein aromatischer Rest, durch Ersetzung eines Wasserstoffatomes und unter Austritt von Ammoniak, in dasselbe einführen lässt.

Zu dem Zwecke stellte ich, auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus, die im Folgenden beschriebenen Versuch mit salzsaurem Chinolin und Anilin an.

Salzsaures Chinolin und Anilin.

Zur Darstellung des nöthigen salzsauren Chinolin's benutzte ich das von mir nach der Skraup'schen Methode durch Erhitzen von Glycerin, Anilin und Nitrobenzol mit concentrirter Schwefelsäure u. s. w. (s. Berl. Ber. XII, 2086 und Wien. Acad. Ber. LXXXI, II. 593) gewonnene Chinolin. Das praktische Verfahren, welches P. Himmelmann in seiner Dissertation (Beiträge zur Kenntniss des Chinolin's. Freib. 1881) genau beschreibt, diente mir bei der Darstellung der genannten Base ausschliesslich zur Richtschnur und zwar wurde auch von mir zu meinen Arbeiten stets die zwischen 232—235° C. siedende Fraction in Gebrauch genommen.

Das frisch bereitete und daher vollkommen klare und fast wasserhelle Chinolin löste ich in der 2—3fachen Menge Aether und leitete, bis zur vollkommenen Sättigung der Base, trocknes Chlorwasserstoffgas in die Lösung ein. Schon sehr bald nach Beginn der Operation scheidet sich alsdann bei guter Abkühlung das gebildete salzsaure Salz in dicken, weissen, krystallinischen Krusten am Rande des Gefässes ab. Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Produkt bildet schön weisse, aus Nadeln zusammengesetzte Krystallwarzen oder unregelmässige, krystallinische Massen, die ihrer überaus leichten Zerfliesslichkeit wegen beim Aufbewahren sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden müssen.

Zehn Gramm des auf die obige Weise dargestellten salzsauren Chinolin's übergoss ich in einem Kölbchen, um einen vorläufigen Versuch anzustellen, mit der äquivalenten Menge Anilin, letzteres ein wenig vorwalten lassend, und erhitzte das mit einem aufsteigenden Kühlrohre versehene Gefäss im Oelbade bis auf 180° C.: 7 — 8 Stunden erhielt ich dann das Oelbad constant bei dieser Temperatur.

Eine Entwickelung von Ammoniak fand hierbei nicht statt: Weder wurde ein an der oberen Oeffnung des Kühlrohres angebrachtes Stückchen rothes Lakmuspapier gebläut, noch ein ebendaselbst vorhandenes, angefeuchtetes Curcumapapier gebräunt: Eine Reaktion in dem erwarteten Sinne schien mithin nicht eingetreten zu sein.

Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches, auch mit grösseren Mengen beider Substanzen, wobei das Kühlrohr mit einem mit Wasser beschickten U-Rohre verbunden wurde, um das event. entweichende Ammoniakgas aufzufangen und dann genau nachweisen zu können, lieferten dasselbe Resultat:

Ammoniak trat in keinem Falle auf; Auch bestätigte sich die Vermuthung, etwa gebildetes Ammoniak könnte durch die vorhandene Salzsäure gebunden und so als Chlorammonium zurückbehalten sein, nicht; eine Probe der dunkelroth und beim Erkalten vollständig fest gewordenen Schmelze entwickelte auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge kein Ammoniak; nur ein starker Geruch nach Anilin machte sich dabei bemerklich.

Um die erhaltene, beim Erkalten fest gewordene und, wie oben erwähnt, dunkelroth gefärbte Masse näher zu untersuchen, schüttelte ich dieselbe zunächst so lange mit Aether aus, bis dieser nicht mehr gefärbt wurde und der grösste Theil des vorhandenen Anilin's entfernt war. Alsdann löste ich den rückständigen Kolbeninhalt in sehr verdünnter Salzsäure und filtrirte von einem harzigen,

unlöslichen rothen Farbstoff, der bei der Operation entstanden war, ab. Auf Zusatz von Kalilauge im Ueberschusse zu der schön hellroth gefärbten, klaren Lösung schied sich wider Erwarten kein Chinolin aus, sondern ein Körper von anscheinend festerer Consistenz, der des charakteristischen Chinolingeruches vollständig entbehrte, fiel in weisslichen Flocken aus.

In Aether aufgenommen, blieb derselbe beim Abdunsten dieser Lösung als eine gelbe, harzartige Masse zurück, die sich auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure in Wasser sehr leicht löste. Ein Zusatz von Platinchlorid erzeugte in der erhaltenen Lösung einen röthlichen Niederschlag. Es war mithin offenbar aus dem Chinolin ein neuer Körper entstanden, dessen Untersuchung ich mir, ebenso wie die Erforschung der Bedingungen, unter denen er entsteht, fortan zur Aufgabe machte.

Zu dem Zwecke stellte ich nun zunächst eine grössere Menge der auf obige Weise entstehenden neuen Base dar. Man verfährt dabei am besten so, dass man auf 100 Grm. salzsaures Chinolin höchstens 15—20 Grm. durch Fraktioniren gereinigtes Anilin in Anwendung nimmt und, wie oben angegeben, dieses Gemisch 7—8 Stunden im Oelbade auf 180—185° C. erhitzt; wobei der Kolben, in welchem man die Operation vornimmt, mit einem längeren aufsteigenden Glasrohre versehen ist, um ein Verdampfen des siedenden Anilins zu verhindern.

Von dem umständlichen und kostspieligen Verfahren des Ausschütteln's mit Aether nach vollendeter Reaktion sieht man am besten ab; man löst vielmehr gleich die erhaltene Schmelze in verdünnter Salzsäure, entfernt durch Filtration die entstandenen harzartigen Produkte, die nicht mit in Lösung gehen, und fügt Kalilauge im Ueberschusse hinzu: Die rothe Farbe der Lösung verschwindet und es scheidet sich alsdann die Base in gelblichweissen, meistens dunkler oder röthlich werdenden Flocken ab, die sich

beim ruhigen Stehen als ein compacter Niederschlag gut zu Boden setzen. Gleichzeitig scheidet sich das vorhandene Anilin in Tröpfchen ab, oder bleibt emulsionsartig in der überstehenden Flüssigkeit vertheilt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt man jetzt das vorhandene Anilin, das allein unverändert übergeht, während die Base als ein gelbes, oder rothgelbes Harz zurückbleibt, das beim Erkalten vollkommen fest und bröcklig wird. Nachdem dasselbe gut abgewaschen ist, wird es in verdünnter Salzsäure aufgelöst, und durch fraktionirtes Ausfällen mit Ammoniak oder Kalilauge die Base in Portionen von verschiedener Reinheit erhalten.

Die ersten Niederschläge sind stets mehr oder weniger gelb oder gelbroth gefärbt, doch fallen die folgenden stets besser, bis zuletzt die Base im feinvertheilten Zustand als fast vollkommen weiss erscheinende Fällung erhalten wird. Eine Reinigung durch Kochen der salzsauren Lösung mit Thierkohle erweist sich nicht als praktisch, da ein grosser Theil des Salzes von der Kohle zurückbehalten und so die Ausbeute bedeutend geschmälert wird.

Da, wie spätere Versuche lehrten, der erhaltene Körper gegen Salpetersäure sehr beständig ist, so kann man das Rohprodukt auch dadurch reinigen, dass man dasselbe, nachdem das vorhandene Anilin durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt ist, wiederholt mit einem Ueberschusse von verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 auf 5 Thl. Wasser) zur Trockne eindampft. Den Rückstand zieht man dann mit Wasser aus und fällt die röthlich gefärbte wässrige Lösung nach dem Abfiltriren eines ungelöst bleibenden braunen Harzes mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge.

Häufig erhält man schon gleich beim Ausfällen mit Alkali, nachdem die Flüssigkeit an einem kühlen Orte einige Zeit ruhig gestanden hat, namentlich am Rande des Gefässes eine Ausscheidung von kleinen, fast farblosen,

biegsamen Nadeln oder Blättchen, die schon beim Absaugen allmälig gelblich werden; in den meisten Fällen jedoch entsteht nur ein weisser, flockiger Niederschlag, der sich beim Trocknen im Exsiccator zu einem gelben, festen Harz zusammenballt. Löst man den erhaltenen harzartigen Körper, den man, um ihn sicher von allen etwa anhaftenden anorganischen Substanzen zu befreien, in Aether gelöst und durch Verdunstenlassen der klaren Auflösung wiedergewonnen hat, in heissem Alkohol und fügt soviel Wasser vorsichtig hinzu, dass eine geringe Trübung entsteht, so scheiden sich beim Erkalten gelbliche, biegsame Nadeln oder kleine glänzende Blättchen aus, die sehr leicht beim Trocknen unter dem Einflusse des Lichtes noch etwas nachdunkeln.

Der Schmelzpunkt der krystallisirten reinen Base liegt bei 114° C. (uncorr.); Dieselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform dagegen leicht löslich, doch scheidet sie sich aus diesen Lösungsmitteln selbst beim langsamen Eindunsten niemals krystallinisch ab, sondern bleibt stets harzartig zurück. Nur aus verdünntem Alkohol, oder noch besser durch vorsichtiges Zusetzen von Wasser zu der heissen Lösung in absolutem Alkohol und langsames Erkaltenlassen gelingt es, die Base, wie schon angedeutet, krystallinisch zu erhalten. Sie ist nicht unzersetzt sublimirbar, lässt sich auch, wie aus der Darstellungsweise schon hervorgeht, nicht mit Wasserdämpfen überdestilliren, ist also auf diese Weise leicht von allen flüchtigen Basen zu trennen. In verdünnten Säuren ist sie auch leicht löslich und zwar immer mit rother Farbe.

Analysen.

Die Elementaranalysen, die mit der bis zum constanten Gewichte bei 100° C. getrockneten Substanz ausgeführt wurden, ergaben folgende Zahlen:

I.

Bei Anwendung von 0,247 Grm. Substanz wurden erhalten 0,754 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,2056 Grm. Kohlenstoff

= 83,23% C.

Aus derselben Menge Substanz wurde an Wasser erhalten 0,14 Grm., entsprechend 0,0155 Grm. Wasserstoff

= 6,2% H.

II.

Eine zweite Verbrennung ergab aus 0,298 Grm. Substanz 0,913 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,249 Grm. Kohlenstoff

= 83,55% C.

An Wasserstoff aus derselben Menge Substanz: 0,159 Grm. Wasser, entsprechend 0,017 Wasserstoff

= 5,7% H.

Aus dem vorstehenden Versuche geht nun hervor, dass sich in das Chinolin **nicht**, wie es von Claus & Baetcke und von Claus & Bottler für die China-Alkaloïde nachgewiesen wurde, durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit Anilin unter Austritt von Ammoniak der aromatische Rest C_6H_5 einführen lässt.

Es entsteht vielmehr beim anhaltenden Erhitzen des salzsauren Chinolin's bei Gegenwart von Anilin ohne Entwickelung von Ammoniak eine neue Base, die in ihren Eigenschaften verschieden vom Chinolin ist, in ihrer procentischen Zusammensetzung aber mit demselben übereinstimmt. Offenbar tritt eine Polymerisation des Chinolin's ein, es bildet sich Dichinolin, wobei das Anilin in der That nicht an der Umsetzung selbst Theil nimmt, dieselbe aber insofern begünstigt, als es aus einem Theil des Chinolinsalzes diese Base frei macht.

Die Formel des Dichinolin's

$C_{18}H_{14}N_2$

verlangt:	gefunden:	
	I.	II.
C = 83,82%	83,23%	83,55%
H = 5,42 „	6,2 „	5,7 „

Um nun zu constatiren, ob das salzsaure Chinolin bei Anwesenheit auch anderer hochsiedender Körper durch längeren Erhitzen auf 180° C. dieselbe Veränderung erleidet, stellte ich zunächst einen Versuch an mit Chinolin und salzsaurem Chinolin. Ein Gemisch der äquivalenten Mengen der genannten beiden Körper erhitzte ich unter denselben Bedingungen, wie beim ersten Versuch, 6—7 Stunden lang auf eine Temperatur von 180—185° C.

Die resultirende gleichfalls dunkelroth gefärbte und beim Erkalten fest gewordene Schmelze behandelte ich dann auf die gleiche Weise, wie oben, beim Versuch mit Anilin angegeben wurde. Ich löste dieselbe in verdünnter Salzsäure und fügte nach dem Filtriren der Lösung Kalilauge im Ueberschuss hinzu. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen alsdann hinterblieb, während alles unveränderte Chinolin mit übergerissen wurde, gleichfalls ein festes gelbes Harz. Dasselbe ist in verdünnter Salzsäure leicht löslich und liefert dabei ebenfalls eine rothe Lösung. Durch fraktionirtes Fällen mit Kalilauge und Umkrystallisiren der erhaltenen weissgelben Niederschläge aus Alkohol und Wasser erhält man dann die Base rein: dieselbe besitzt die gleichen Eigenschaften wie diejenige, welche durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin mit Anilin erhalten wurde. Es tritt also auch in diesem Falle dieselbe Reaktion ein, es bildet sich Dichinolin; nur ist die Ausbeute an reiner Base geringer, der grösste Theil des angewandten Chinolin's geht beim Destilliren mit Wasserdämpfen mit diesen unverändert über.

Ein dritter Versuch, das Dichinolin dadurch darzustellen, dass salzsaures Chinolin für sich erhitzt wurde, gelang ebenfalls: Man kann in diesem Falle so verfahren, dass man das Salz in ähnlicher Weise, wie bei den vorhergehenden Versuchen im Oelbade 7—8 Stunden auf 180° C. erhitzt; oder aber auch so, dass man dasselbe im zugeschmolzenen Rohre einer Temperatur von 180—200° C. mehrere Stunden lang aussetzt. Die weitere Behandlung des erhaltenen Produktes geschieht dann auf die gleiche Weise wie bei den ersten Darstellungsweisen. Es geht jedoch auch in diesem Falle die Umwandlung bedeutend langsamer und in geringerem Maasse vor sich, als bei Anwesenheit von Anilin; hingegen tritt die Bildung des rothen, übrigens bei allen Darstellungsmethoden auftretenden, klebrigen Farbstoffes in so grossem Maasse ein, dass die Ausbeute an reiner Base stets eine sehr geringe bleibt.

Aus den rothgefärbten Lösungen der Base in verdünnten Säuren krystallisiren die Salze selbst beim längeren Stehen nicht aus; vielmehr scheiden sich dieselben als rothe bis braunrothe flockige Körper ab, die beim Abfiltriren und Trocknen in harzartige Massen übergehen.

Selbst beim Versetzen einer ätherischen Auflösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure scheidet sich das Salz nicht im krystallisirten Zustande, sondern in Form eines rothen Harzes ab.

Beim Zersetzen einer Lösung des weiter unten beschriebenen Quecksilberdoppelsalzes der Base in verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff und vorsichtigem Einengen der vom entstandenen Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit auf dem Wasserbade ist das salzsaure Salz auch nicht krystallinisch zu erhalten. Dasselbe hinterbleibt vielmehr beim weiteren Eindampfen als glänzend rother, lackartiger Ueberzug des Gefässbodens, der in Aether unlöslich ist, in Alkohol aber und ebenso in

Wasser sich leicht löst; doch trübt sich die verdünnte wässrige Lösung beim längeren Stehen durch Zersetzung des Salzes. Auf Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge zu der wässrigen Lösung fällt die reine Base unverändert in schönen weissen Flocken aus.

Da es also nicht gelang, irgend ein einfaches Salz im krystallisirten Zustand zu erhalten, so habe ich auf Analysen dieser Verbindungen verzichtet und mich zunächst der Untersuchung der besser charakterisirten Platin- und Quecksilberdoppelsalze zugewendet.

Platindoppelsalz des Dichinolin's.

Um diese Verbindung zu erhalten, löst man die Base in Alkohol, fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu, bis eine schwachsaure Reaktion eingetreten ist, und fällt die rothgewordene, nicht erwärmte Lösung mit Platinchlorid fractionirt aus. Nach Entfernung der ersten dunkelroth gefärbten Fällungen erhält man aus dem Filtrat derselben auf erneuten Zusatz von Platinchloridlösung einen schön gelbrothen, unter dem Mikroskop durchaus krystallinisch und homogen erscheinenden Niederschlag. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das so erhaltene Platindoppelsalz ein schönes hellrothes Pulver dar; dasselbe ist wasserfrei, es schmilzt nicht unzersetzt, sondern beginnt bei etwa 220° C. unter Aufblähen zu verkohlen. Durch Kochen mit Wasser erleidet es Zersetzung: indem die Flüssigkeit sich roth färbt, geht das Pulver in ein dunkles zähes Harz über, das sich an den Wandungen des Kochgefässes ansetzt. In kaltem Wasser ist das Doppelsalz ebenso wie in Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich.

Analysen.

Die Bestimmung des Platingehaltes des oben beschriebenen Doppelsalzes führte ich, um einen Verlust an Platin, der beim einfachen Abglühen im Tiegel sehr leicht eintritt, zu vermeiden, im Claus'schen Röhrchen aus. Folgende Resultate wurden dabei erhalten:

I.

0,254 Grm. der bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab nach dem Glühen im Sauerstoffstrome einen Rückstand von 0,0545 Grm. Platin

= 21,45% Pt.

II.

Bei einer zweiten Bestimmung wurden bei Anwendung von 0,204 Grm. Substanz an Platin 0,044 Grm. gefunden

= 21,5% Pt.

III.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes lieferte nachstehende Zahlen:

Aus 0,311 Grm. der angewandten Substanz wurden erhalten 0,529 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,144 Grm. Kohlenstoff

= 46,30% C.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,100 Grm. Wasser, entsprechend 0,0111 Grm. Wasserstoff

= 3,53% H.

Die gefundenen Zahlen führen zu der erwarteten Formel des Platindoppelsalzes:

$(C_{18}H_{14}N_2 . HCl)_2PtCl_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
I.	Pt = 21,22%	21,45%
II.	„	21,5 „
	C = 46,51 „	46,30 „
	H = 3,23 „	3,53 „

Alle ausgeführten Analysen des Platindoppelsalzes stimmten stets dann mit den für die obige Formel berechneten Werthen gut überein, wenn dasselbe, wie angegeben, durch Fällen der kalten Lösung der Base dargestellt war und wenn der Niederschlag nach dem Ausfällen nur möglichst kurze Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen wurde. Selbst die verschiedenen Fällungen — die in ihrer Farbe etwas differiren, d. h. entweder mehr ziegelroth oder gelbroth erscheinen, je nachdem sie den früheren oder späteren Niederschlag bilden — zeigen in ihrem Platingehalte nur sehr unwesentliche Differenzen. Nur dann ist der Platingehalt ein schwankender, wenn das Ausfällen des Salzes aus warmer oder gar kochender Lösung geschah.

Ebenso erleidet das Platindoppelsalz in Berührung mit Wasser leicht eine partielle Zersetzung; es nimmt alsdann eine bräunliche Färbung an und der Platingehalt eines solchen Präparates übersteigt 21% oft um ein Beträchtliches. Bei der Bestimmung eines derartigen Salzes, das sich etwas länger als durchaus nöthig mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung befunden und in Folge dessen auch eine Veränderung der Farbe erlitten hatte, wurden 31,5% Pt gefunden.

Quecksilberdoppelsalz des Dichinolin's.

Auch mit Quecksilberchlorid gibt das Dichinolin ein Doppelsalz, dessen Darstellung auf ähnliche Weise geschieht, wie für das Platindoppelsalz angegeben wurde.

Die in sehr verdünnter Salzsäure gelöste Base wird mit Quecksilberchlorid fractionirt gefällt: Nach Entfernung der ersten Fällungen erhält man so beim weiteren Zusatz von Quecksilberchloridlösung einen schönen hellrothen Niederschlag, der aus mikroskopischen Krystallen besteht. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellt das so gewonnene Salz ein hellrothes, nicht unzersetzt schmelzendes Pulver dar; dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Salzsäure dagegen löst es sich ziemlich leicht auf.

Den Quecksilbergehalt des Salzes bestimmte ich als Sulfid und zwar löste ich zu dem Behufe eine abgewogene Menge desselben in Salzsäure, verdünnte die Lösung mit einer hinreichenden Menge Wasser und leitete bis zur völligen Ausfällung des Quecksilbers in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff ein. Das erhaltene Schwefelquecksilber bestimmte ich dann durch Wägung auf einem bei 100° C. getrockneten Filter.

I.

0,2890 Grm. Substanz bei 70° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben nach dem Ausfällen mit H_2S 0,1188 Grm. Schwefelquecksilber, das daraus berechnete Quecksilber beträgt = 0,1024 Grm.

= 35,43% Hg.

II.

Eine zweite Bestimmung ergab bei Anwendung von 0,649 Grm. Substanz 0,2656 Grm. HgS, entsprechend 0,228 Grm. Quecksilber

= 35,13% Hg.

Die Formel für das Quecksilberdoppelsalz:

$C_{18}H_{14}N_2 . HCl . HgCl_2$

verlangt: 35,36% Hg.

	Gefunden:	Berechnet:
I.	35,43% Hg.	35,36% Hg.
II.	35,13 „ Hg.	

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Dichinolin's, ohne dasselbe vorher durch Zusatz von Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt zu haben, mit Quecksilberchloridlösung, so scheidet sich alsbald ein schöner gelber Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein lebhaft gelbes Pulver bildet. Dieses Quecksilberdoppelsalz verhält sich Lösungsmitteln gegenüber ähnlich wie das vorhergehende; während Salzsäure es auflöst, erfolgt mit Wasser, Alkohol und Aether eine Lösung nur spurenweise.

Beim Erhitzen über 75° C. beginnt dasselbe sich zu zersetzen, indem eine allmälige Bräunung des Salzes eintritt.

Seiner Zusammensetzung nach ist dieses aus der reinen Base erhaltene Doppelsalz ein basisches Salz, doch ist die Zusammensetzung desselben keine constante, vielmehr schwankt der Quecksilbergehalt, je nachdem die alkoholische Lösung der Base mehr oder minder concentrirt war, und die zum Ausfällen dienende Quecksilberchloridlösung stärker oder schwächer sauer reagirte. Es scheint demnach ein wechselndes Gemisch des oben beschriebenen Salzes:

$C_{18}H_{14}N_2 . HCl . HgCl_2$

mit der basischen Verbindung:

$C_{18}H_{14}N_2 . HgCl_2$

zu sein.

Nitration des Dichinolin's.

Um die Molekulargrösse des Dichinolin's direkt zu bestimmen, suchte ich durch Einwirkung von Salpetersäure Nitrogruppen in die Base einzuführen; doch zeigte es sich, dass das Dichinolin, ebenso wie das Chinolin, gegen Salpetersäure sehr beständig ist und das Eintreten von Nitrogruppen verhältnissmässig schwierig erfolgt.

Trägt man Dichinolin in kleinen Portionen nach und nach in rauchende Salpetersäure ein, kocht einige Zeit, bis die Entwickelung rother Dämpfe nachgelassen hat, und fügt alsdann eine reichliche Menge Wasser hinzu, so entsteht ein gelber, sich gut absetzender Niederschlag. Derselbe stellt nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure ein gelbes, körniges Pulver dar, das in Wasser so gut wie unlöslich ist, in Aether, in kaltem Alkohol und in Eisessig sich nur zum Theil löst. In heissem Alkohol dagegen und in Salpetersäure löst sich dieser Körper auf und fällt beim hinreichenden Verdünnen der Lösung mit Wasser als ein hellgelber amorpher Niederschlag wieder aus. Auch aus heissem Eisessig scheidet er sich beim Erkalten nicht krystallinisch ab, sondern fällt nach längerem Stehen wieder in Form eines gelben Pulvers zu Boden. Ebenso wenig hatte der Versuch, das Produkt aus verdünnter Salpetersäure zum Krystallisiren zu bringen, einen Erfolg.

Eine Verbrennung dieses Körpers ergab nachstehende Resultate:

0,321 Grm. Substanz, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben an Kohlensäure 0,921 Grm., entsprechend 0,251 Grm. Kohlenstoff

$= 78{,}19\%$ C.

An Wasser wurde aus der gleichen Menge Substanz erhalten 0,1065 Grm., entsprechend 0,0118 Grm. Wasserstoff

$$= 5{,}6\%.$$

Da ein Mononitrodichinolin von der Formel:

$$C_{18}H_{13}(NO_2)N_2$$

an Kohlenstoff 71,28% und an Wasserstoff 4,2% verlangt, die vorstehende Analyse aber ganz andere Zahlen finden liess, so lag zunächst die Vermuthung nahe, das vorliegende Produkt sei noch nicht rein. Es wurde daher durch wiederholtes Auflösen in heissem Alkohol und allmäliges Wiederausfällen durch Wasserzusatz reiner zu erhalten gesucht. Die Substanz nahm in Folge dieser Operationen allerdings eine hellere Farbe an; doch führte eine abermals vorgenommene Elementaranalyse auch jetzt nicht auf die obige Formel des Mononitrodichinolin's, vielmehr wurde ein noch grösserer Gehalt an Kohlenstoff gefunden, als bei der ersten Analyse.

Bei Anwendung von 0,239 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, wurde an Kohlensäure 0,728 Grm. erhalten, entsprechend 0,198 Grm. Kohlenstoff

$$= 82{,}00\% \text{ C.}$$

Die gleiche Menge Substanz gab 0,094 Grm. Wasser, der daraus berechnete Wasserstoff beträgt 0,0104 Grm.

$$= 4{,}35\% \text{ H.}$$

Für das Dichinolin:

$$C_{18}H_{14}N_2$$

berechnet sich der Kohlenstoffgehalt auf 83,72% und der Wasserstoffgehalt auf 5,42%; da sich nun die durch die Analyse gefundenen Zahlen zwischen diesen und der früher angegebenen eines Mononitrodichinolin's bewegen, so geht daraus wohl hervor, dass bei vorliegendem Produkte nur eine theilweise Nitrirung eingetreten, und der durch Behandeln der Base mit Salpetersäure und Ausfällen mit

Wasser erhaltene Körper nichts weiter als ein Gemenge eines Nitroproduktes und der unveränderten Base ist.

Ein anderes Verfahren, ein nitrirtes Dichinolin darzustellen, lieferte ein besseres Resultat; ich verfuhr dabei folgendermassen:

10 Grm. der reinen krystallisirten Base löste ich in der circa 6fachen Menge Eisessig und fügte dieser Lösung ein Gemisch, bestehend aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und krystallisirter Schwefelsäure, in kleinen Portionen hinzu, bis das Nitrirungsgemisch nahezu dem dritten Theile der Lösung gleichkam. Die gleich anfangs eintretende ziemlich heftige Reaction unterstützte ich, sobald dieselbe nachgelassen, durch Erwärmen und kochte schliesslich das Gemisch, bis die Entwickelung rother Dämpfe vollständig aufgehört hatte und die restirende bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar geworden war. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser unter fortwährendem Umrühren entstand sogleich ein reichlicher, hellgelber Niederschlag, der nach dem Abfiltriren gut ausgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wurde. Da das stark sauer reagirende Filtrat noch einen grossen Antheil des Produktes zu enthalten schien, dampfte ich dasselbe auf dem Wasserbade wieder bis nahe zur Syrupsconsistenz ein und verfuhr mit der restirenden, vollkommen klar gebliebenen Flüssigkeit auf dieselbe Weise, wie vorher. Ich erhielt so als reichliche Ausbeute ein schönes gelbes körniges Pulver.

Durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen der Lösung durch Verdünnen mit Wasser wurde der Körper noch gereinigt. Dasselbe kann auch dadurch geschehen, dass man die Substanz in reiner concentrirter Schwefelsäure löst und alsdann soviel Wasser vorsichtig hinzufügt, bis sich dieselbe langsam in Form eines feinkörnigen Niederschlages wieder ausscheidet.

Der so dargestellte Körper bildet, wie schon oben angegeben, ein gelbes Pulver, das in starkem Alkohol in der Wärme sich ziemlich leicht löst, ebenso in Eisessig, concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure. Verschiedene Versuche, denselben aus diesen Lösungsmitteln in Form von Krystallen zu erhalten, gelangen nicht; selbst bei längerem Stehen der Lösungen unter der Luftpumpe schied sich der Körper niemals krystallinisch ab und konnte nur durch Ausfällen mit Wasser in der ursprünglichen Form als gelber Niederschlag wieder erhalten werden.

In Wasser und ebenso in Aether ist derselbe unlöslich. Schon bei 85° C. beginnt er sich unter Bräunung zu zersetzen, schmilzt aber erst gegen 160° C.

Analysen.

Die mit chromsaurem Blei ausgeführten Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I.

Bei Anwendung von 0,2688 Grm. Substanz wurden erhalten 0,6125 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,167 Grm. Kohlenstoff

= 62,12% C.

Die gleiche Menge Substanz lieferte 0,0931 Grm. Wasser, entsprechend 0,0103 Grm. Wasserstoff

= 3,83% H.

II.

Bei einer zweiten Analyse wurden erhalten aus 0,3096 Grm. Substanz 0,7089 Grm. Kohlensäure, der daraus berechnete Kohlenstoff beträgt 0,2933 Grm.

= 62,43% C.

An Wasser wurde aus derselben Menge Substanz

erhalten 0,098 Grm., entsprechend 0,0108 Grm. Wasserstoff

$$= 3{,}48\,\%\ \text{H.}$$

III.

Zu einer Stickstoffbestimmung wurden 0,260 Grm. Substanz verbrannt und daraus ein Volumen von 37,6 Ccm. Stickstoff erhalten, bei einer Temperatur von 20° C. und einem Barometerstand von 749,2 Mm.

Es berechnet sich daraus nach der Formel:

$$\frac{V \,.\, (Ba' - w)}{Ba \,.\, (1 + 0{,}00367 \,.\, t)} \,.\, 0{,}00125$$

das Gewicht des erhaltenen Volumen Stickstoff zu 0,0422 Grm.

$$= 16{,}23\,\%\ \text{N.}$$

Aus den erhaltenen Resultaten der vorstehenden Analysen ergibt sich, dass bei der auf die oben beschriebene Weise ausgeführten Nitrirung **gleich zwei** Nitrogruppen in die Base eingeführt werden. Es entsteht mithin ein Dinitrodichinolin von der Formel:

$$C_{18}H_{12}\begin{pmatrix}NO_2\\NO_2\end{pmatrix}N_2.$$

Voraussichtlich wird dabei die Nitrirung in der Weise vor sich gegangen sein, dass in jede der beiden zusammen gelagerten Chinolingruppe an Stelle je eines Wasserstoffatomes eine Nitrogruppe eingetreten ist.

Ein Vergleich der für die Formel des Dinitrodichinolin's $C_{18}H_{12}(NO_2)_2N_2$ verlangten Zahlen mit den gefundenen ergibt:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
C	= 62,07 %	= 62,12 %	= 62,43 %
H	= 3,44 „	= 3,83 „	= 3,48 „
N	= 16,09 „	= 16,23 „	—

Oxydation des Dichinolin's.

In neuerer Zeit wurde von verschiedenen Chemikern die Oxydation des Chinolins mittelst Kaliumpermanganat ausgeführt und die entstehenden Produkte von ihnen untersucht. So von S. Hoogewerff und W. A. van Dorf (Berl. Ber. 12. 1. 747), ferner von W. Koenigs (Berl. Ber. 12. 1. 983). Durch diese Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Chinolin's eine Pyridindicarbonsäure:

$$C_5H_3N\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

entsteht, und dadurch wurden die nahen Beziehungen des Chinolin's zum Pyridin klargelegt.

In ganz analoger Weise suchte ich die Oxydation des Dichinolin's mit übermangansaurem Kali durchzuführen, um einerseits das Verhalten jener Base gegen das genannte Oxydationsmittel überhaupt kennen zu lernen, andererseits um das entstehende Produkt festzustellen.

Einen vorläufigen Versuch zu diesem Zweke führte ich zunächst mit einer kleinen Menge der Base aus. 5 Grm. derselben löste ich unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in Wasser und erwärmte die filtrirte Auflösung auf dem Wasserbade. Der heissen Flüssigkeit setzte ich alsdann unter häufigem Umschütteln eine Lösung von übermangansaurem Kali in kleinen Portionen nach und nach hinzu, bis die ganze Menge der Permanganatlösung, die 8 Mal soviel von dem Salz enthielt, als das Gewicht der in Arbeit genommenen Base betrug, verbraucht war. — Die Oxydation trat hierbei sehr leicht ein, unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure und Abscheidung von Braunstein. — Da eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von etwas übermangansaurem Kali selbst nach längerem Kochen

nicht mehr entfärbt wurde, konnte die Reaction als beendigt angesehen werden. Ich filtrirte daher von dem entstandenen Braunsteinniederschlage ab und zog, um jedem Verluste vorzubeugen, den Rückstand noch 2 Mal mit heissem Wasser aus. Die vereinigten, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeiten wurden alsdann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade eingedampft. In einer Probe der concentrirten Flüssigkeit rief hinzugefügte Schwefelsäure keine Ausscheidung eines Oxydationsproduktes hervor; wesswegen ich die ganze Menge bis zur Trockne eindampfte. Der rückständige Krystallbrei wurde alsdann nach Hinzufügung einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit Aether wiederholt ausgeschüttelt.

Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein fester, harzartiger, gelber Rückstand, der sich in Alkohol auflöste und alsdann blaues Lakmuspapier stark röthete.

Mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit übergossen, ging derselbe ebenfalls sehr leicht in Lösung und gab, nachdem das überschüssige Ammoniak durch wiederholtes Eindampfen, Lösen und Wiedereindampfen vollständig entfernt war, mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag: Offenbar war also das Dichinolin zu einer Säure oxydirt.

Die Ausbeute der auf die obige Weise erhaltenen Säure war jedoch eine verhältnissmässig so geringe, dass selbst durch die Oxydation grösserer Mengen Base keine hinreichende Quantität zu erhalten war. Ich versuchte daher auf einem anderen Wege, durch Zerlegen des Bleisalzes der Säure mit Schwefelwasserstoff, dieselbe in grösserer Menge und auch in reinem Zustande zu erhalten.

Um bei der Darstellung des Bleisalzes die störende Anwesenheit von Schwefelsäure zu vermeiden, suspendirte ich die feingeriebene Base ohne Säurezusatz in Wasser, und führte im Uebrigen die Oxydation ganz auf die oben

beschriebene Weise mit Kaliumpermanganatlösung aus. Es ist bemerkenswerth, dass die Base unter diesen Umständen viel weniger leicht von dem Oxydationsmittel angegriffen wird, und dem entsprechend zu der Operation eine viel längere Zeit erforderlich ist, auch wenn dieselbe durch Kochen unterstützt wird.

Die vom Braunstein abfiltrirte, stark alkalische Flüssigkeit wurde alsdann mit Essigsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade bis auf die Hälfte eingeengt.

Ein Zusatz von zunächst einigen Tropfen Bleiacetatlösung zu der noch warmen Flüssigkeit bewirkte einen unansehnlichen grauen Niederschlag, nach dessen Entfernung durch Filtration jedoch beim weiteren Ausfällen mit Bleizuckerlösung das Bleisalz als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten wurde.

Um aus dem so gewonnenen Bleisalze die freie Säure darzustellen, wurde dasselbe, nachdem es durch längeres Auswaschen gereinigt war, in einer Schale mit frisch bereitetem starkem Schwefelwasserstoffwasser anhaltend zerrieben und in die Flüssigkeit zur vollständigen Zersetzung des Salzes noch längere Zeit gewaschenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis alles vorhandene Blei als Schwefelblei ausgeschieden war. Die klare farblose, vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde alsdann auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich aus der stark sauer reagirenden Flüssigkeit kleine, nadelförmige Krystalle ab; gleichzeitig aber auch in ebenso reichlicher Menge ein gelber harzartiger Körper, der sich durch Umkrystallisiren durchaus nicht von den Krystallen trennen liess. Die Menge desselben nimmt vielmehr beim Eindampfen der wässrigen Lösung stets zu, so dass schliesslich eine harzige Masse zurückbleibt, aus der keine Krystalle wieder zu gewinnen sind; selbst nicht durch Verdunstenlassen der ätherischen oder alkoholischen Lösung.

Es geht daraus offenbar hervor, dass die freie Säure sich leicht beim Eindampfen unter Verharzung zersetzt, wobei stets ein eigenthümlicher brenzlicher Geruch auftritt.

Ein anderer Weg, die Säure in reinem Zustande zu erhalten, führte zu demselben Ergebniss. Ich suchte dieselbe nämlich dadurch zu gewinnen, dass ich das in Wasser schwer lösliche Barytsalz der Säure, dargestellt durch Neutralisiren der obigen vom Schwefelblei abfiltrirten, stark sauren Flüssigkeit mit Aetzbaryt, durch Schwefelsäure zerlegte: Das vom entstandenen schwefelsauren Baryt geschiedene Filtrat hinterliess beim vorsichtigen Eindampfen wiederum jene harzige Masse.

Eine ganz in der Kälte vorgenommene Oxydation mit übermangansaurem Kali, um ein Zersetzen der Säure möglichst zu vermeiden, liess erkennen, dass auch hierdurch eine grössere Ausbeute nicht zu erzielen ist: Sobald die Säure aus dem Bleisalz freigemacht war, trat beim Eindampfen die erwähnte Verharzung ein.

Nur dadurch gelingt es, die Säure in zwar geringer Menge, jedoch in deutlich ausgebildeten Krystallen zu bekommen, dass man die durch Zersetzen des Blei- resp. Barytsalzes erhaltene wässrige Lösung langsam unter der Luftpumpe verdunsten lässt. Man erhält so kleine prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 118—119° C. (uncor.) liegt. Dieselben lösen sich in Aether, Alkohol und Wasser ziemlich leicht auf und unterscheiden sich dadurch wesentlich von der bei 220° C. schmelzenden, auch weit beständigeren, durch Oxydation des Chinolin gewonnenen Pyridindicarbonsäure (s. Berl. Ber. XII. 747, 948 u. 984), deren Entstehung zu vermuthen wohl im Ganzen nahe lag.

Um die Zusammensetzung der entstandenen Säure zu bestimmen, untersuchte ich, da die geringe Menge der rein erhaltenen Säure eine genaue Analyse nicht zuliess, die weit beständigeren Blei- und Silbersalze. Dieselben un-

terscheiden sich auch dadurch von denjenigen der Pyridindicarbonsäure, dass sie nicht, wie von jenen angegeben wird (Berl. Ber. XII. 747), als gallertartige Fällungen, sondern als deutlich krystallinische Niederschläge erhalten werden.

Bleisalz der Dipyridintetracarbonsäure.

Das Bleisalz der durch Oxydation des Dichinolin's entstehenden Säure erhielt ich auf die bei der Darstellung der Säure schon erwähnte Weise: Nach vollendeter Oxydation wurde die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit nach der genauen Neutralisation mit Essigsäure bis auf die Hälfte eingedampft und mit einer Lösung von essigsaurem Blei fractionirt ausgefällt.

Der erhaltene weisse krystallinische Niederschlag, gut ausgewaschen und getrocknet, stellt ein weisses oder gelblich weisses Pulver dar, das in heissem Wasser etwas löslich ist, von kaltem Wasser jedoch und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht aufgelöst wird.

Das Salz ist nicht unzersetzt schmelzbar.

Analysen.

Die Bestimmung des Bleigehaltes dieses Salzes geschah durch Ueberführung in Bleisulfat; dieselbe gab folgendes Resultat:

I.

0,4505 Grm. Substanz, die bei 110° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet war, ergab an $PbSO_4$ = 0,367, entsprechend 0,25 Grm. Blei

= 55,5% Pb.

II.

Die zweite Analyse ergab bei Anwendung von 0,549 Grm. ebenfalls bei 110° C. getrockneter Substanz an $PbSO_4$ = 0,450 Grm., entsprechend 0,307 Grm. Blei

= 55,9% Pb.

III.

Eine Verbrennung des Bleisalzes lieferte die nachstehenden Zahlen:

Angewandte Substanz = 0,527 Grm., hieraus wurden erhalten 0,429 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,117 Grm. Kohlenstoff

= 22,20% C.

Dieselbe Menge Substanz lieferte 0,059 Grm. Wasser, entsprechend 0,006 Grm. Wasserstoff

= 1,13% H.

Das aus dem Oxydationsprodukte des Dichinolin's dargestellte Bleisalz würde demnach den gefundenen Zahlen zufolge in procentischer Zusammensetzung dem Bleisalze der Pyridindicarbonsäure entsprechen.

Die Formel:

$$C_5H_3N\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Pb$$

verlangt 55,6% Pb, 22,58% C. und 0,8% H.

Da nun aber die Pyridindicarbonsäure, wie schon gezeigt, ganz andere Eigenschaften besitzt, als die durch Oxydation des Dichinolin's erhaltene, auch weit beständiger ist als diese, so kann die vorliegende Säure wohl nur als ein Polymeres derselben angesehen werden und ist demnach eine Dipyridintetracarbonsäure. Dem Bleisalze würde demnach die Formel zukommen:

$$C_{10}H_6N_2\begin{matrix}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Pb.\\\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Pb.\end{matrix}$$

Berechnet für diese Formel:		gefunden: I.	II.
Pb	= 55,6 %	= 55,5 %	= 55,9 %
C	= 22,58 „	= 22,2 „	
H	= 0,8 „	= 1,13 „	

Silbersalz der Dipyridintetracarbonsäure.

Dieses Salz erhielt ich auf die nachfolgende Weise: Das zuerst dargestellte Bleisalz wurde durch Zerreiben mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser vollständig zersetzt und die vom entstandenen Schwefelblei abfiltrirte wässrige Lösung der freien Säure durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade von dem noch vorhandenen Schwefelwasserstoff vollständig befreit. Die stark saure Flüssigkeit wurde alsdann mit Aetzammoniak neutralisirt und aus der erhaltenen Ammonsalzlösung dadurch alles überschüssige Ammon verjagt, dass dieselbe wiederholt bis zur Trockne eingedampft wurde. Aus der klaren farblosen wässrigen Lösung des Ammonsalzes wurde dann durch Fällen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz als ein weisser Niederschlag erhalten. Dasselbe ist ausserordentlich empfindlich gegen das Tageslicht und nimmt aus diesem Grunde beim Trocknen im Exsiccator, selbst bei vorsichtigem Lichtabschluss, leicht eine etwas graue Färbung an; das Salz ist nicht unzersetzt schmelzbar und wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht angegriffen.

Die Silberbestimmung des bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes führte zu den nachstehenden Zahlen:

I.

0,537 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen im Porcellantiegel 0,305 Grm. Silber

= 56,79% Ag.

II.

Aus 0,350 Grm. Substanz wurde an rückständigem Silber 0,198 Grm. erhalten

= 56,57% Ag.

Die gefundenen Zahlen stimmen ebenfalls auf die für die Formel des dipyridintetracarbonsauren Silbers berechneten Werthe

Die Formel:

$$C_{10}H_6N_2\begin{cases}COOAg\\COOAg\\COOAg\\COOAg\end{cases}$$

beansprucht 56,69% Ag, während gefunden wurden:

I. = 56,79% Ag.
II. = 56,57% Ag.

Dass die, von mir durch Erhitzen des salzsauren Chinolin's mit Anilin oder für sich dargestellte, Base nicht identisch ist mit den, von anderen Chemikern auf verschiedene andere Weise erhaltenen, Dichinolinen, geht schon aus den sehr abweichenden Eigenschaften dieser, auch untereinander theilweise verschiedenen, Körper deutlich hervor.

Zunächst erhielt Weidel (Monatsh. für Chem. 2. 491—506, ferner Berl. Ber. 81. XV. 2262) durch 2—3 stündiges Erhitzen von Chinolin mit Natrium auf 192° C. ein Dichinolin, das er durch häufiges Umkrystallisiren des in reinem Zustande farblosen salzsauren Salzes und Zersetzen desselben mit Ammoniak rein erhielt. Diese Base bildet, aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen oder derbere, zusammenhängende, prismatische Krystalle, die bei 175,5° C. schmelzen und weiter erhitzt unzersetzt sublimiren. Sie unterscheidet sich **hierdurch** wesentlich von dem von mir dargestellten Körper, der auch in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel abweicht. Namentlich ist der Letztere bei Weitem leichter in Alkohol und Aether löslich, als das durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin entstandene Dichinolin. — Ueber die Entstehungsweise dieser Base nimmt der Darsteller an, dieselbe sei dadurch entstanden, dass unter dem Einflusse des metallischen Natrium's zwei Moleküle Chinolin unter Austritt von je einem Atom Wasserstoff zusammen gelagert seien. Dem entstandenen Körper würde dann die empirische Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zukommen. Er nennt denselben zum Unterschiede von anderen Dichinolinen, namentlich von der weiter unten erwähnten Base, welche

eine gleiche Zusammensetzung haben soll: α-Dichinolin. Gleichzeitig giebt Williams an (Chem. News. 43, 145 und ebend. 37, 85, ferner Berl. Ber. 14. VIII. 1110) durch Kochen von Chinolin mit Natrium Dichinolin erhalten zu haben, das ausserdem auch durch Behandeln von Chinolin mit Natriumamalgam in der Wärme in geringer Menge entstehen soll. Er beschreibt das salzsaure Salz desselben als aus schönen rothen Krystallen bestehend, die er dadurch erhalten, dass er das Reactionsproduct, welches durch Kochen von Chinolin mit Natrium erhalten wird, einfach in Salzsäure löst und die filtrirte Auflösung auskrystallisiren lässt. Für das so erhaltene Salz giebt er die Formel: $C_{18}H_{14}N_2 . HCl$. Das aus demselben dargestellte Platindoppelsalz soll jedoch von sehr schwankender Zusammensetzung sein, da der Platingehalt desselben seinen Analysen zur Folge zwischen 18 und 35,5% Pt variirte. Der Grund dieser grossen Differenzen wird wohl darin zu suchen sein, dass seine Substanz nicht vollkommen rein war. Eine eingehende Beschreibung der reinen Base liegt nicht vor.

Von zwei anderen englischen Chemikern F. R. Japp und C. C. Graham (Chem. soc. 1881 I. 174 u. Berl. Ber. 14. X. 1287) wurde durch anhaltendes Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre auf 240—250° C. eine, in seideglänzenden Nadeln oder Blättchen krystallisirende Base dargestellt. Dieser, von ihren Darstellern Dichinolylin genannte, Körper schmilzt in reinem Zustande bei 191° C. und seine Zusammensetzung wird ebenfalls durch die Formel: $C_{18}H_{12}N_2$ ausgedrückt. Er ist jedoch nicht mit der von Weidel dargestellten Base identisch, obwohl er mit derselben isomer sein soll. Der weit höhere Schmelzpunkt sowohl als auch die übrigen abweichenden Eigenschaften, wozu namentlich die verschiedene Art des Krystallisiren's zu rechnen ist, unterscheidet das Dichinolylin von dem α-Dichinolin; wes-

wegen Weidel vorschlägt, jene Verbindung β-Dichinolin zu nennen, um so eine genauere Unterscheidung und Bezeichnung der beiden Körper zuzulassen.

Auch die durch Erhitzen von salzsaurem Chinolin erhaltene Base ist von dem Dichinolylin durchaus verschieden: nicht nur was ihren Schmelzpunkt anbetrifft, sondern namentlich auch in Hinsicht ihrer Löslichkeitsverhältnisse; während sich nämlich das von mir dargestellte Dichinolin leicht in Aether und Alkohol auflöst, wird jene Base von Aether wenig, von kaltem Alkohol fast gar nicht gelöst.

Das von Japp und Graham dargestellte Dichinolylin ist dagegen, nach der Ansicht Weidel's, mit der Base identisch, welche bei der Darstellung des Chinolin's aus Cinchoninsäure (Chinolincarbonsäure) als Nebenprodukt entsteht und deren Schmelzpunkt nur wenig höher zu 192,5° C. angegeben wird.

Königs, der diesen Körper zuerst beobachtete (Berl. Ber. XII. 273) sprach denselben für Carbazol an, bis sich später herausstellte, dass er nichts anderes ist als ein Dichinolin.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Prof. Dr. Willgerodt, an dieser Stelle meinen Dank für die mir stets gewährte Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen.